

**UV indicator which can be matched to sunscreen protection factor**

**Patent number:** DE19538129  
**Publication date:** 1997-04-17  
**Inventor:** KARMANN WERNER DR (DE); DAVID WOLFGANG (DE); SCHULZE WALTER (DE)  
**Applicant:** BEIERSDORF AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** G01J1/50; C09B11/12; C09J7/02  
- **europen:** G01J1/50; C09J7/02K9  
**Application number:** DE19951038129 19951013  
**Priority number(s):** DE19951038129 19951013

**Abstract of DE19538129**

UV indicator consists of a UV-B-sensitive layer of a combination of (a) a salt of a leuco base of a triarylmethane dye as UV-B-sensitive dye, (b) a polar polymer as binder, which is a good solvent for this dye, and also (c) a UV-nonsensitive contrast dye.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 195 38 129 A 1

⑯ Int. Cl. 6:

**G 01 J 1/50**

// C09B 11/12, C09J

7/02

DE 195 38 129 A 1

⑯ Aktenzeichen: 195 38 129.7  
 ⑯ Anmeldetag: 13. 10. 95  
 ⑯ Offenlegungstag: 17. 4. 97

⑯ Anmelder:

Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

⑯ Erfinder:

Karmann, Werner, Dr., 22147 Hamburg, DE; David, Wolfgang, 21149 Hamburg, DE; Schulze, Walter, 22083 Hamburg, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 28 28 965 C2  
DE 43 38 811 A1

WPIDS Abstract, 85-156858/26 zu JP 60089352 A;

⑯ UV-Indikator

⑯ UV-Indikator zur Bestimmung der auf ihn einwirkenden UV-Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Indikator aus einer UV-B-empfindlichen Schicht eines Materials besteht, das sich aus einer Kombination aus  
 a) einem Salz der Leukobase eines Triarylmethanfarbstoffes als UV-B-empfindlichen Farbstoff,  
 b) einem polaren Polymer mit guten Lösungseigenschaften für diesen Farbstoff als Polymerbindemittel und zusätzlich  
 c) einem UV-unempfindlichen Kontrastfarbstoff zusammensetzt.

DE 195 38 129 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 97 702 016/279

5/22

## Beschreibung

Die Erfindung beschreibt einen UV-Indikator, mit dessen Hilfe es möglich ist, die auf ihn gefallene UV-Strahlung quantitativ festzulegen. Ein derartiger Indikator ist besonders hilfreich, um einen Vergleichswert für die während einer bestimmten Zeitspanne auf den menschlichen Körper auftreffende UV-Strahlung zu erhalten. Dieser Vergleichswert kann zur Prophylaxe vor Sonnenbrand unter Berücksichtigung verschiedener Hauttypen bei Benutzung von Sonnenschutzmittel mit unterschiedlichen Lichtschutzfaktoren herangezogen werden.

Indikatoren zur Feststellung der UV-Einstrahlung sind bekannt. Es kommen dabei jeweils unterschiedliche Chemikalien zum Einsatz, die aber mit unterschiedlichen Nachteilen versehen sind.

So schlägt das Patent GB 1 422 631 die Verwendung von Pyridiniumsalzen als UV-empfindliche Stoffe vor, die in wasserlöslichen Polymeren wie Polyvinylalkohol oder Gelatine vorliegen, so daß feuchtigkeitsundurchlässige Umhüllungen wie Polyolefine für die problemlose Verwendung notwendig sind.

In der Patentschrift US 4,006,023 werden als Polymerträger thermisch polymerisierbare Vinyl- und/oder Acrylmonomere verwendet, in denen das Cyanid der Leukobase eines Triphenylmethanfarbstoffs eingebaut ist. Die zur Herstellung benötigten Polymerisationszeiten von vier bis 24 Stunden sind aber so lang, daß eine gewünschte effiziente und kontinuierliche Herstellung von UV-Indikatoren, die auf der in dem Patent beschriebenen Stoffmischung basieren, nicht möglich ist.

Die Patentschrift US 4,130,760 zeigt die Verwendung von Aziridin-Verbindungen auf. Diese haben den Nachteil, daß zusätzlich Sauerstoff-Sperrschichten und Filterschichten für sichtbares Licht benötigt werden, damit die Farbe, die aus der UV-Strahlung resultiert, stabilisiert wird.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, einen UV-Indikator zu schaffen, der die Nachteile des Stands der Technik nicht oder zumindest nicht in dem Umfang aufweist. Insbesondere soll es mit dem erfindungsgemäßen Indikator möglich sein, ohne aufwendige Auswertegeräte oder zusätzliche Sperr- oder Filterschichten auf dem Indikator, die zur Vermeidung von beispielsweise Entbleichungsreaktionen dienen, schnell ein Ergebnis zu erhalten, mit dem die eingestrahlte UV-Lichtmenge beurteilt werden kann.

Gelöst wird diese Aufgabe durch einen UV-Indikator, wie er in den Patentansprüchen näher gekennzeichnet ist.

Eine Kombination aus einem Salz der Leukobase eines Triarylmethanfarbstoffs, bevorzugt einem Cyanid, insbesondere dem Cyanid des Pararosanilins (siehe Römpf Chemie Lexikon, Band 6, Seite 3219, 9. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1992), aus einem polaren Polymer mit guten Lösungseigenschaften für diesen Farbstoff, bevorzugt Polyvinylbutyral, und aus einem UV-unempfindlichen Kontrastfarbstoff, bevorzugt Neozaponblau 807® der Firma BASF AG, bildet den Ausgangsstoff für die UV-B-empfindliche Schicht des erfindungsgemäßen UV-Indikators. Darüber hinaus kann die UV-B-empfindliche Schicht mit einem oder mehreren Additiven wie Weichmachern oder Säuren, insbesondere Zitronensäure, abgemischt sein.

In Verbindung mit einer Farbvergleichsskala, die beispielsweise nach der DIN 67501 angepaßt und entspre-

chend kalibriert sein kann, ist es möglich, aufgrund der eingetretenen Verfärbung des UV-Indikators durch visuellen Vergleich mit der Farbvergleichsskala sofort und jederzeit die eingestrahlte UV-Menge quantitativ abzuschätzen. Somit ist ein einfaches Hilfsmittel geschaffen, das dem sich sonnenden Menschen ermöglicht, vor dem Entstehen eines Erythems Schutz vor der Sonneneinstrahlung aufzusuchen oder sich beispielsweise durch Verwendung von Sonnenschutzmittel zu schützen.

Der erfindungsgemäße UV-Indikator kann auch den Lichtschutzfaktoren unterschiedlicher Sonnenschutzmittel angepaßt sein, indem die UV-B-empfindliche Schicht des UV-Indikators mit einer oder mehreren UV-absorbierenden Lackschichten überzogen ist. Die Lackschichten werden dabei in ihrer Zusammensetzung und Wirkung auf den zu simulierenden Lichtschutzfaktor abgestimmt, wobei der Lack seinerseits aus Lichtschutzmitteln und Bindemitteln besteht. Die endgültige Lackschicht auf dem UV-Indikator weist eine Dicke von 5 bis 40 µm, vorzugsweise 20 bis 30 µm, auf. Als besonders vorteilhaft zeigt sich der UV-Absorber 3-(4-Methyl-Benzyliden)-campher in Verbindung mit dem Bindemittel Polyvinylbutyral, wobei der UV-Absorber ungefähr mit einem Anteil von 0,1 bis 1 Gew.-% dem Bindemittel zugesetzt ist. Da auch die Leukobase der Triarylmethanfarbstoffe eine geringe Absorptionsfähigkeit im Bereich der UV-A-Strahlung besitzen, ist es von Vorteil, dem Lack auch einen Absorber mit der Fähigkeit, im UV-A-Bereich zu absorbieren, zuzusetzen, vorzugsweise 4-tert. Butyl-Methoxydibenzoylmethan. Besonders bequem ist die Handhabung eines erfindungsgemäßen UV-Indikators, wenn dieser auf seiner Rückseite selbstklebend ausgerüstet ist und gegebenenfalls mit einem Trennpapier oder Trennfolie versehen ist. Dann ist es möglich, diesen an einem gewünschten Ort, zum Beispiel direkt an dem Behältnis, das mit Sonnenschutzmittel gefüllt ist und das ebenfalls der Sonne ausgesetzt wird, in Form mehrerer übereinanderliegender Etikette, die vorzugsweise auf gleiche Größe zugeschnitten und zu einem Block aufeinandergeklebt sind, zu befestigen. Um für jedes weitere Sonnenbad die eingestrahlte UV-Strahlung abschätzen zu können, wird dabei das jeweils oberste Etikett abgezogen, so daß darunter ein neuer, unverbrauchter UV-Indikator zum Vorschein kommt.

Um bei der Farbvergleichsskala irgendwelche Änderungen auszuschließen, die auf die Bestrahlung mit eben UV-Licht zurückzuführen sind, ist es vorteilhaft die Farbvergleichsskala mit einer Lackschicht abzudecken, die zwar lichtdurchlässig, aber UV-undurchlässig ist. Für diese Lackschicht werden Lacke mit einer großen Menge von UV-A- und UV-B-Absorbern (ungefähr 5 Gew.-%) verwendet. Alternativ erfolgt der Schutz der Farbvergleichsskala durch die Abdeckung mit Polyesterfolien, die kein UV-Licht durchlassen, beispielsweise die handelsüblichen Lumarfolien der Firma Chemoplast Inc.

Als UV-empfindlicher Farbstoff können die verschiedenen Salze der Leukobasen, bevorzugt die Cyanide, von Triarylmethanfarbstoffen wie Hexahydroxyethylpararosanilincyanid oder Pararosanilincyanid eingesetzt werden. Bevorzugt kommt Pararosanilincyanid zum Einsatz, weil es bei ca. 290 nm ein Extinktionsmaximum aufweist und die chromophore Form purpurrot ist und somit als Frühwarnfarbe gelten kann, wobei die Farbstärke des Chromophors abhängig von der UV-Dosis ist.

Für die Polymerschicht wird bevorzugt Polyvinylbu-

tyral eingesetzt, weil sich darin die Farbstoffe sowie die zugesetzten Additive gut lösen und weil die Absorption von UV-Licht im UV-B-Bereich gering ist. Als besonders günstig erweisen sich die handelsüblichen Pioloformtypen, wie beispielsweise BM 18 oder BL 18 der Firma Wacker, weil sie sehr gute Eigenschaften aufweisen und sich in unbedenklichen Lösungsmitteln wie Ethanol gut lösen.

Um die Farbänderungen, die bei der Bestrahlung der oben genannten Farbstoffe auftreten, für das menschliche Auge deutlicher hervorzuheben, wird dem erfundungsgemäßen UV-Indikator ein UV-unempfindlicher Kontrastfarbstoff zugesetzt. Besonders vorteilhaft sind grüne oder blaue UV-stabile, lösliche Farbstoffe, beispielsweise bestimmte Cu-Phthalocyanide, insbesondere Neozaponblau 807® der Firma BASF AG. Dieser läßt den UV-Indikator im unbestrahlten Zustand türkisblau erscheinen und mit zunehmender UV-Bestrahlung verschiedene dunkle Blau- bis Violettöne annehmen. Ein weiterer Vorteil ist, daß geringste Rotfärbungen des eingesetzten Pararosanilincyanids, die aus Verunreinigungen der Syntheseprodukte herrühren, durch den intensiven Blauton überdeckt werden.

Die Farbvergleichsskala kann auf unterschiedlichste Weise hergestellt werden. Eine Möglichkeit besteht darin, daß man einen erfundungsgemäßen UV-Indikator einer künstlichen Sonnenbestrahlungsapparatur, wie sie beispielsweise in der DIN 67501 beschrieben wird, unter definierten Bedingungen aussetzt. Dabei trifft eine genau quantifizierbare Menge an UV-Strahlung auf den UV-Indikator, was in einer bestimmten Verfärbung des selben resultiert. Führt man den gleichen Versuch für verschiedene UV-Strahlungsmengen durch, erhält man unterschiedliche Verfärbungswerte des UV-Indikators, die somit als Vergleichswerte herangezogen werden können und zusammen eine Farbvergleichsskala bilden.

Durch Vergleich eines durch eine nicht näher bestimmte, aufgetroffene UV-Strahlung verfärbten UV-Indikators mit der Farbvergleichsskala, ist die Menge an eingestrahlter UV-Strahlung visuell abschätzbar.

In der Fig. 1 ist eine bevorzugte Ausführungsform des UV-Indikators dargestellt.

Die Randzone (2) des UV-Indikators (1) verfärbt sich entsprechend der absorbierten UV-B-Strahlung. In der Mitte des UV-Indikators (1) ist die Farbvergleichsskala mit den unterschiedlichen Farbabstufungen im Vergleich zum Randbereich (2) von sehr schwach (3) bis sehr stark (7) dargestellt. Durch Vergleich des verfärbten Randbereichs (2) mit den einzelnen Kästchen (3) bis (7) der Farbvergleichsskala kann die aufgetroffene UV-Strahlung quantifiziert werden.

Im folgenden soll anhand von Beispielen die Herstellung sowie der UV-Indikator selbst näher beschrieben werden, ohne daß eine unnötige Beschränkung der Erfindung erfolgen soll.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

UV-Indikator, angepaßt an ein Sonnenschutzmittel mit einem Lichtschutzfaktor von 1

Es wurden 330 g einer 30-%igen Lösung von Pioloform BM 18 in Ethanol bei höherer Temperatur unter Rückfluß gelöst und nach Abkühlung durch einen Filterbeutel mit einer Maschenweite von 250 µm gegeben. Anschließend erfolgte die homogene Vermischung mit

70 g einer 3-%igen Lösung von Pararosanilincyanid in Aceton, 12 g einer 20-%igen Lösung von Zitronensäure in Aceton und 42 g einer 1-%igen Lösung von Neoazaponblau 807 in Ethanol mit Hilfe eines Rührers. Die Mischung wurde auf Papier mit einer Rakelstreicheinrichtung gestrichen und 10 min bei 100°C getrocknet, so daß sich eine Trockenstrichstärke von 20 µm ergab.

##### Beispiel 2

UV-Indikator, angepaßt an ein Sonnenschutzmittel mit einem Lichtschutzfaktor von 4

Es wurden 330 g einer 30-%igen Lösung von Pioloform BM 18 in Ethanol bei höherer Temperatur unter Rückfluß gelöst und nach Abkühlung durch einen Filterbeutel mit einer Maschenweite von 250 µm gegeben. Anschließend erfolgte bei Raumtemperatur die homogene Vermischung mit 30 g einer 1-%igen Lösung von 3-(4-Methylbenzyliden)campher in Ethanol und 30 g einer 1-%igen Lösung von 4-tert. Butyl-4-methoxydibenzoylmethan in Ethanol mit Hilfe eines Rührers. Die Lösung wurde auf eine 50 µm Polyethylenterephthalatfolie mit einer Rakelstreicheinrichtung gestrichen und 10 min bei 100°C getrocknet, so daß sich eine Trockenstrichstärke von 20 µm ergab.

Auf diese Schicht wurde als Selbstklebebeschichtung Acronal 4 L (Firma BASF AG) aus der Lösung beschichtet, 10 min bei 100°C getrocknet, um eine Trockenstrichstärke von 20 µm der Selbstklebebeschichtung zu erhalten.

Um den UV-Indikator an ein Sonnenschutzmittel mit einem Lichtschutzfaktor von 4 anzupassen, wurde der aus Beispiel 1 erhaltene UV-Indikator auf die Selbstklebebeschichtung kaschiert. Anschließend wurde die PET-Folie entfernt.

##### Beispiel 3

UV-Indikator, angepaßt an ein Sonnenschutzmittel mit einem Lichtschutzfaktor von 8

Es wurden 330 g einer 30-%igen Lösung von Pioloform BM 18 in Ethanol bei höherer Temperatur unter Rückfluß gelöst und nach Abkühlung auf Raumtemperatur durch einen Filterbeutel mit einer Maschenweite von 250 µm gegeben. Anschließend erfolgte bei Raumtemperatur die homogene Vermischung mit 55 g Ethanol, in dem 1% von 3-(4-Methylbenzyliden)-campher in Ethanol und 1% von 4-tert. Butyl-4-methoxydibenzoylmethan gelöst war, mit Hilfe eines Rührers. Die Lösung wurde auf eine 50 µm Polyethylenterephthalatfolie mit einer Rakelstreicheinrichtung gestrichen und 10 min bei 100°C getrocknet, so daß sich eine Trockenstrichstärke von 20 µm ergab.

Auf diese Schicht wurde als Selbstklebebeschichtung Acronal 4 L (Firma BASF AG) aus der Lösung beschichtet, 10 min bei 100°C getrocknet, um eine Trockenstrichstärke von 20 µm der Selbstklebebeschichtung zu erhalten. Um den UV-Indikator an ein Sonnenschutzmittel mit einem Lichtschutzfaktor von 8 anzupassen, wurde der aus Beispiel 1 erhaltene UV-Indikator auf die Selbstklebebeschichtung kaschiert. Anschließend wurde die PET-Folie entfernt.

#### Patentansprüche

1. UV-Indikator zur Bestimmung der auf ihn ein-

wirkenden UV-Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Indikator aus einer UV-B-empfindlichen Schicht eines Materials besteht, das sich aus einer Kombination aus

- a) einem Salz der Leukobase eines Triarylmethanfarbstoffes als UV-B-empfindlichen Farbstoff, 5
- b) einem polaren Polymer mit guten Lösungseigenschaften für diesen Farbstoff als Polymerbindemittel und zusätzlich 10
- c) einem UV-unempfindlichen Kontrastfarbstoff zusammensetzt.

2. UV-Indikator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die UV-B-empfindliche Schicht mit einem oder mehreren Additiven wie Weichmachern oder Säuren, insbesondere Zitronensäure, abgemischt ist. 15

3. UV-Indikator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz der Leukobase eines Triaryl-methanfarbstoffes ein Cyanid ist. 20

4. UV-Indikator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz der Leukobase eines Triaryl-methanfarbstoffes Pararosanilincyanid ist.

5. UV-Indikator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polare Polymer Polyvinylbutyral 25 ist.

6. UV-Indikator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-unempfindliche Kontrastfarbstoff Neozaponblau 807 ist.

7. UV-Indikator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf die UV-B-empfindliche-Schicht eine Farbvergleichsskala aufgebracht ist.

8. UV-Indikator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß auf die UV- 35 B-empfindliche Schicht eine oder mehrere UV-absorbierende Lackschichten aufgebracht sind.

9. UV-Indikator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückseite der UV-B-empfindlichen Schicht selbstklebend be- 40 schichtet ist und gegebenenfalls mit einem Trennpapier oder einer Trennfolie ausgerüstet ist.

10. UV-Indikator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere UV-Indikatoren auf gleiche Größe zugeschnitten sind und 45 in Form eines Blocks aufeinandergeklebt sind, wobei jeweils der oberste Indikator des Blocks abgezogen werden kann.

11. UV-Indikator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbver- 50 gleichsskala mit einer lichtdurchlässigen, aber UV-undurchlässigen Lackschicht oder Polyesterfolie abgedeckt ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

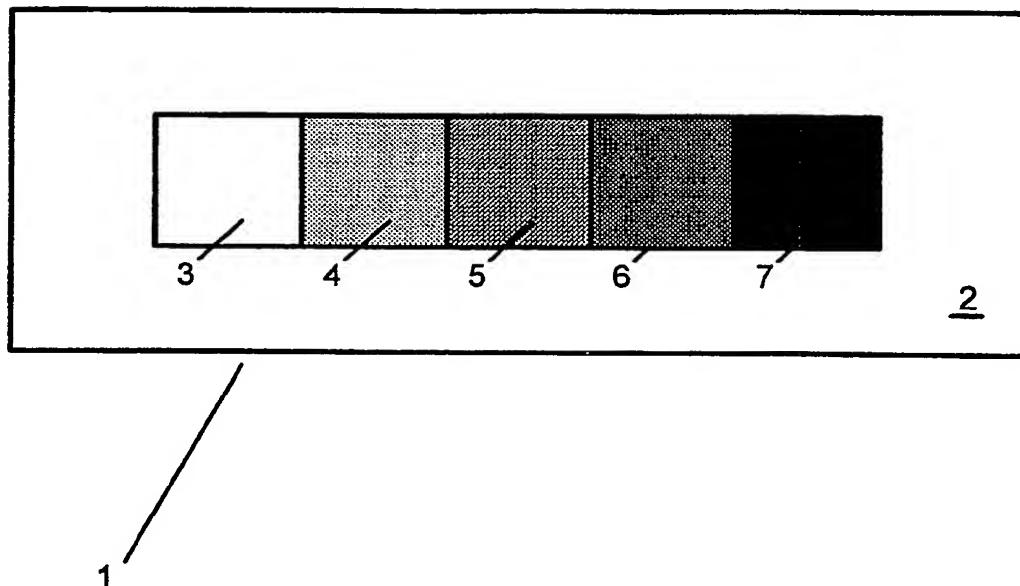
55

60

65

**- Leerseite -**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Figur 1